

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 101 40 129 A 1

21 Aktenzeichen: 101 40 129.9  
22 Anmeldetag: 16. 8. 2001  
43 Offenlegungstag: 13. 3. 2003

51 Int. Cl. 7:  
C 08 F 8/28  
C 08 L 29/14  
C 09 D 11/02  
C 08 J 5/18  
C 09 D 5/34  
C 09 D 5/12  
B 32 B 17/10  
C 08 F 8/42  
C 08 F 216/06  
C 08 F 218/04  
C 08 F 8/12

DE 101 40 129 A 1

71 Anmelder:  
Wacker Polymer Systems GmbH & Co. KG, 84489  
Burghausen, DE

72 Erfinder:  
Stark, Kurt, Dipl.-Chem. Dr., 84508 Burgkirchen, DE;  
Kornek, Thomas, Dipl.-Chem. Dr., 84489  
Burghausen, DE; Glaser, Bernhard, Dipl.-Chem. Dr.,  
85457 Wörth, DE; Eichel, Karl-Heinz, 84547  
Emmerting, DE

56 Entgegenhaltungen:  
DE 10 50 549 A  
DE 10 19 467 A  
US 44 76 172 A  
EP 04 41 276 A  
JP 01-0 11 119 A  
Z. obse. Chim., 1959, S.1514;  
Z. obse. Chim., 1961, S.1259;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Silan-modifizierte Polyvinylacetale

57 Gegenstand der Erfindung sind Silan-modifizierte Polyvinylacetale, erhältlich durch Acetalisierung von teilverseiften oder vollverseiften Vinylester-Polymerisaten mit  $\geq 50$  Mol-% Vinylalkohol-Einheiten mit einem oder mehreren Aldehyden, gegebenenfalls in Form deren Halb- oder Vollacetale, wobei wenigstens ein Aldehyd hydrolysierbare Silangruppen enthält.

DE 101 40 129 A 1

[0001] Die Erfindung betrifft Silan-modifizierte Polyvinylacetale, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

- 5 [0002] Die Herstellung von Polyvinylacetalen, die aus den entsprechenden Polyvinylalkoholen durch polymeranaloge Umsetzung mit den entsprechenden Aldehyden erhalten werden, ist bereits seit 1924 bekannt, wobei in der Folgezeit eine Vielzahl von Aldehyden zur Herstellung der entsprechenden Polyvinylacetale eingesetzt worden sind. Polyvinylacetale werden in einem 3-Stufenprozeß (Polyvinylacetat  $\rightarrow$  Polyvinylalkohol  $\rightarrow$  Polyvinylacetal) hergestellt, wobei Produkte resultieren, welche neben Vinylacetalgruppen noch Vinylalkohol- und Vinylacetat-Einheiten enthalten. Kommerzielle Bedeutung haben vor allem Polyvinylformal, Polyvinylacetacetal und Polyvinylbutyral (PVB) erlangt. Im folgenden werden unter modifizierten Polyvinylacetalen solche verstanden, welche neben den genannten drei Einheiten, Vinylacetat, Vinylalkohol und Vinylacetal, noch weitere Monomereinheiten enthalten.

- 10 [0003] Der größte Anwendungsbereich für Polyvinylacetale ist die Herstellung von Sicherheitsgläsern im Automobilbau und in der Architektur, wobei weichgemachte Polyvinylbutyral-Folien als Zwischenschicht in Glasscheiben eingesetzt werden. Für diesen Einsatzzweck werden auch Gemische mit modifizierten Polyvinylbutyralen vorgeschlagen, beispielsweise mit den in der EP-A 368832 beschriebenen mit Sulfonat-, Carboxylat- und Phosphatfunktionellen Acetaleinheiten, welche sich durch verbessertes Block- und Fließverhalten auszeichnen. Aus der EP-A 634447 sind modifizierte Polyvinylbutyrale bekannt, welche in der Polymerhauptkette Sulfonatgruppen-haltige Monomereinheiten enthalten, und durch Acetalisierung von Sulfonat-funktionellen Polyvinylalkoholen zugänglich werden.

- 15 [0004] Mit Aminogruppen modifizierte Polyvinylbutyrale sind aus der EP-A 461399 bekannt. Diese werden als Fällungsmittel eingesetzt. Ein weiteres Einsatzgebiet für Polyvinylbutyrale ist die Verwendung in korrosionsschützenden Beschichtungen, was zum Beispiel aus der EP-A 1055686 zu entnehmen ist, wobei mit tertiären Alkanolaminen modifizierte Polyvinylacetale zum Einsatz kommen.

- 20 [0005] Unter anderem aufgrund ihrer guten Pigment-Bindekraft werden Polyvinylbutyrale auch als Bindemittel in Lacken und speziell in Druckfarben eingesetzt. In dieser Anwendung wird die Anforderung gestellt, dass die organischen Lösungen der Polyvinylbutyrale möglichst niedrige Lösungsviskosität aufweisen sollen, um damit Farben mit hohem Feststoffgehalt bei möglichst hohem Bindemittelanteil herstellen zu können. Beispiele hierfür sind die modifizierten Polyvinylbutyrale mit niedriger Lösungsviskosität aus der DE-A 196 41 064, welche durch Acetalisierung eines Copolymeren mit Vinylalkohol- und 1-Alkyl-Vinylalkohol-Einheiten gewonnen werden.

- 25 [0006] Ein Nachteil, den alle im Stand der Technik beschriebenen Polyvinylacetale aufweisen, ist deren unzureichende Haftung auf speziellen Substraten. Aus diesem Grund ist die Zugabe von Haftvermittlern in vielen Fällen zwingend erforderlich. In der EP-B 0346768 wird beschrieben, Filme oder Folien mit aminofunktionellen Silanen, wie N-(2-Aminoethyl)-3-Aminopropyltrimethoxysilan, zu beschichten, um die Verbindung mit anderen Polymeren, insbesondere mit Polyvinylbutyralen, zu verbessern. Zur Verbesserung der Anbindung bei Polyethylen- und Polyesterfolien werden Polyester- und Polyethylenfolien entweder mit Vinyltrimethoxy- oder mit Chlorpropyltrimethoxysilanen beschichtet, was zu einer erfolgreichen Laminierung mit Hotmelt-Klebstoffen auf Ethylen/Vinylacetat-Copolymer-Basis führt (E. Plueddemann, "Bonding through Coupling Agents", Plenum Press, New York, 1985). Des weiteren wird N-2-Aminoethyl-3-Aminopropyltrimethoxysilan als Primer-Beschichtung eingesetzt, um die Haftung eines ionischen Harzes (Salz eines Polymers auf Ethylen/Methacrylsäure-Basis) auf Glas oder Polycarbonat-Folien zu verbessern (US-A 4663228). In der EP-B 0636471 wird ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundglases beansprucht, wobei eine Verbesserung der Haftung zwischen Glas und Harzfilm (unter anderem Polyvinylbutyral) mit einer Mischung zweier oder mehrerer Silane erzielt wird. Das eine Silan bewirkt eine Verstärkung der Bindungskraft zwischen Glas und Harzfilm, das andere Silanhaftmittel ist nicht geeignet, eine Bindung zwischen Glas und Harzfilm zu gewährleisten.

- 30 [0007] Die im Stand der Technik beschriebenen Verfahren zur Verbesserung der Haftung zwischen Polyvinylacetalen und kritischen Substraten durch Zugabe der bekannten Haftvermittler weisen merkliche Nachteile auf. So hält beispielsweise die haftvermittelnde Wirkung oft nicht lange genug an oder der Verbund wird mit der Zeit schwächer. Ein weiterer Nachteil ist die Vergilbung von Aminosilanen, deren unangenehmer Geruch und deren hautreizende Wirkung; ein bekanntes Problem bei Verwendung von aminofunktionellen Verbindungen. Ein anderes Problem ist die Zugabe von den Haftvermittlern selbst. Dies bedeutet immer einen zusätzlichen, zeitaufwendigen Schritt bei der Rezeptierung. Des weiteren erfordert die Auswahl und die Zugabe geeigneter Haftvermittler viel Know-how, da beim Zugeben des Haftvermittlers zu einem Polyvinylacetal – beispielsweise in einem organischen Lösungsmittel-Unverträglichkeiten und Inhomogenitäten, die bis zur Phasenseparation reichen können, auftreten können. Überdies sind Nebenreaktionen der als Haftvermittler nachträglich zugegebenen reaktiven Silane nicht auszuschließen (Hydrolyse-, Kondensationsreaktionen). Ein weiterer Nachteil ist die große Menge an Haftvermittler, die meist zugesetzt werden muß, um eine merklich bessere Haftung von Polyvinylacetalen auf kritischen Substraten zu erzielen, so dass dieses Verfahren aufgrund des hohen Preises von Silanen sehr teuer werden kann.

- 35 [0008] Silan-modifizierte Polyvinylacetale sind aus vier japanischen Veröffentlichungen bekannt. Aus der JP-A 06-247760 und der JP-A 06-248247 sind mit Silan-funktionellen Monomereinheiten modifizierte Polyvinylacetale bekannt, welche als Bindemittel für zementäre Massen oder für anorganische Fasermaterialien eingesetzt werden. Diese Si-modifizierten Polyvinylacetale werden durch Copolymerisation von Vinylacetat mit Vinylalkoxysilanen, anschließender Verseifung des Vinylester-Vinylsilan-Copolymeren und schließlich Acetalisierung mit Aldehyd erhalten. Die JP-A 10-237259 betrifft eine Mischung aus Silanmodifiziertem Polyvinylacetal mit unmodifiziertem Polyvinylacetal zur Beschichtung von Materialien zum Bedrucken mit Tintenstrahl Druckern, wobei Vinylester-Vinylsilan-Mischpolymerisate zunächst verseift und anschließend mit unmodifiziertem Polyvinylalkohol vermischt werden, um mit Aldehyd acetalisiert zu werden. Nachteilig bei den aus diesen Schriften zu entnehmenden Vorgehensweisen ist, dass stets ein inhomogenes Polymerisat resultiert, bei dem reine Polyvinylacetal-Ketten neben mit Silanolgruppen modifizierten Polyvinylacetalketten nebeneinander vorliegen. Dies führt zu Unverträglichkeiten. Ferner führt die Anreicherung von Silanolgruppen in den silanmodifizierten Polyvinylacetal-Ketten verstärkt zu einer (ungewollten) Kondensation und damit zur Bildung von

Gelkörpern. Diese Gelkörper können nur in stark alkalischen Systemen, wie z. B. zementären Massen, teilweise aufgelöst werden. In organischen, neutralen Lösungsmitteln bleiben hingegen die Inhomogenitäten und die Gelkörper bestehen, was sich hier in einer ausgeprägten Phasenseparation nachteilig äußert.

[0009] Aus der JP-A 62-181305 ist schließlich ein mit Triethoxyisocyanatopropyl-Silan modifiziertes Polyvinylbutyral bekannt. Die Alkoxysilangruppe wird dabei über eine Urethanbindung (durch Reaktion der Isocyanatgruppe des Silans und freien Hydroxylgruppen am Polyvinylbutyral) durch polymeranaloge Reaktion an das Polymergerüst angeknüpft. Dies bringt den Nachteil mit sich, dass eine derartige Reaktion nicht in Hydroxylgruppenhaltigen Lösungsmitteln, wie Wasser und Alkoholen, möglich ist, da die Isocyanat-Funktionen hier quantitativ unter Kohlendioxid-Abspaltung zum entsprechenden (unreaktiven) Amino-Silan hydrolysiert werden.

[0010] Es bestand daher die Aufgabe, Polyvinylacetale zur Verfügung zu stellen, welche – für sich alleine – bereits eine sehr gute Haftung auf unterschiedlichen und insbesondere auf den bekannten kritischen Substraten besitzen, so dass auf die Zugabe von Haftvermittlern gänzlich verzichtet werden kann.

[0011] Überraschenderweise wurde gefunden, dass Polyvinylacetale, welche aus Polyvinylalkoholen durch polymeranaloge Umsetzung mit Aldehyden, wobei wenigstens ein Aldehyd, der auch als Halb- oder Vollacetal vorliegen kann, hydrolysierbare Silangruppen enthält, eine deutlich verbesserte Haftung auf kritischen Substraten besitzen; die sogar so weit reicht, dass auf Haftvermittler verzichtet werden kann. Des weiteren wird auch die Haftung auf Glas oder Metallen stark verbessert. Der haftungsverbessernde Effekt stellt sich dabei bei den modifizierten Polyvinylacetalen schon bei einem sehr niedrigen Gehalt an Alkoxysilan- bzw. Alkoxysiloxan- und/oder Silanolgruppen ein.

[0012] Gegenstand der Erfindung sind Silan-modifizierte Polyvinylacetale erhältlich durch Acetalisierung von teilverseiften oder vollverseiften Vinylester-Polymerisaten mit  $\geq 50$  Mol-% Vinylalkohol-Einheiten mit einem oder mehreren Aldehyden, gegebenenfalls in Form deren Halb- oder Vollacetale, wobei wenigstens ein Aldehyd hydrolysierbare Silangruppen enthält.

[0013] Geeignete teilverseifte oder vollverseifte Vinylester-Polymerisate leiten sich von Polymerisaten ab, welche 50 bis 100 Mol-% Vinylester-Einheiten enthalten. Geeignete Vinylester sind Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Carbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen. Bevorzugte Vinylester sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyllaurat, 1-Methylvinylacetat, Vinylpivalat und Vinylester von  $\alpha$ -verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 11 C-Atomen, beispielsweise VeoVa9® oder VeoVa10® (Handelsnamen der Firma Shell). Besonders bevorzugt ist Vinylacetat.

[0014] Neben den Vinylester-Einheiten können gegebenenfalls noch ein oder mehreren Monomere aus der Gruppe umfassend Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen, Olefine, Diene, Vinylaromaten und Vinylhalogenide copolymerisiert sein. Geeignete Monomere aus der Gruppe der Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure sind Ester von unverzweigten oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen. Bevorzugte Methacrylsäureester oder Acrylsäureester sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-, iso- und t-Butylacrylat, n-, iso- und t-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Norbornylacrylat. Besonders bevorzugt sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, n-, iso- und t-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und Norbornylacrylat. Geeignete Diene sind 1,3-Butadien und Isopren. Beispiele für polymerisierbare Olefine sind Ethen und Propen. Als Vinylaromaten können Styrol und Vinyltoluol einpolymerisiert werden. Aus der Gruppe der Vinylhalogenide werden üblicherweise Vinylchlorid, Vinylidenchlorid oder Vinylfluorid, vorzugsweise Vinylchlorid, eingesetzt. Der Anteil dieser Comonomere wird so bemessen, dass der Anteil an Vinylestermonomer  $\geq 50$  Mol-% im Vinylester-Polymerisat beträgt.

[0015] Gegebenenfalls können noch weitere Comonomere in einem Anteil von vorzugsweise 0,02 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Vinylester-Polymerisats enthalten sein. Beispiele hierfür sind ethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren, vorzugsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure und Maleinsäure; ethylenisch ungesättigte Carbonsäureamide und nitrile, vorzugsweise N-Vinylformamid, Acrylamid und Acrylnitril; Mono- und Diester der Fumarsäure und Maleinsäure wie die Diethyl-, und Diisopropylester sowie Maleinsäureanhydrid, ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren bzw. deren Salze, vorzugsweise Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-propan-sulfonsäure. Weitere Beispiele sind vernetzende Comonomere wie mehrfach ethylenisch ungesättigte Comonomere, beispielsweise Divinyladipat, Diallylmalcat, Allylmethacrylat, Butandiol-diacylat oder Triallylcyanurat, oder nachvernetzende Comonomere, beispielsweise Acrylamidoglykolsäure (AGA), Methylacrylamidoglykolsäuremethylester (MAGME), N-Methylolacrylamid (NMA), N-Methylolmethacrylamid, N-Methylolallylcarbammat, Alkylether wie der Isobutoxyether oder Ester des N-Methylolacrylamids, des N-Methylolmethacrylamids und des N-Methylolallylcarbamats.

[0016] Diese Vinylester-Polymerisate sind im Handel erhältlich oder können in bekannter Weise mittels Polymerisation hergestellt werden; vorzugsweise durch Substanzpolymerisation, Suspensionspolymerisation oder durch Polymerisation in organischen Lösungsmitteln, besonders bevorzugt in alkoholischer Lösung. Geeignete Lösungsmittel und Regler sind beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol. Die Polymerisation wird unter Rückfluß bei einer Temperatur von 55°C bis 100°C durchgeführt und durch Zugabe gängiger Initiatoren radikalisch initiiert. Beispiele für gängige Initiatoren sind Percarbonate wie Cyclohexylperoxydicarbonat oder Perester wie t-Butylperoxydecanoat oder t-Butylperpivalat. Die Einstellung des Molekulargewichts kann in bekannter Weise durch Zugabe von Regler, durch den Lösungsmittelgehalt, durch Variation der Initiatorkonzentration und durch Variation der Temperatur erfolgen. Nach Abschluß der Polymerisation wird das Lösungsmittel sowie gegebenenfalls überschüssiges Monomer und Regler abdestilliert.

[0017] Die Verseifung der Vinylester-Polymerisate erfolgt in an sich bekannter Weise, zum Beispiel nach dem Band- oder Kneterverfahren, im Alkalischen oder Säuren unter Zugabe von Säure oder Base. Vorzugsweise wird das Vinylester-Festharz in Alkohol, beispielsweise Methanol, unter Einstellen eines Feststoffgehalts von 15 bis 70 Gew.-% aufgenommen. Bevorzugt wird die Hydrolyse im Basischen durchgeführt, beispielsweise durch Zugabe von NaOH, KOH oder NaOCH<sub>3</sub>. Die Base wird im allgemeinen in einer Menge von 1 bis 5 Mol-% pro Mol Ester-Einheiten eingesetzt. Die Hydrolyse wird bei Temperaturen von 30°C bis 70°C durchgeführt. Nach Abschluß der Hydrolyse wird das Lösungsmittel

abdestilliert und der Polyvinylalkohol wird als Pulver erhalten. Der Polyvinylalkohol kann aber auch durch eine sukzessive Zugabe von Wasser, während das Lösungsmittel abdestilliert wird, als wässrige Lösung gewonnen werden.

- [0018] Als vollverseifte Vinylester-Polymerisate bezeichnet man dabei solche Polymerisate, deren Hydrolysegrad  $\geq 96$  Mol-% ist. Als teilverseifte Polyvinylester sind solche zu verstehen, mit einem Hydrolysegrad  $\geq 50$  Mol-% und  $< 96$  Mol-%. Die teil- oder vollverseiften Vinylesterpolymerisate haben vorzugsweise einen Hydrolysegrad von 50 Mol-% bis 99.9 Mol-%, besonders bevorzugt von 70 Mol-% bis 99.9 Mol-%, am meisten bevorzugt von 90 Mol-% bis 99.9 Mol-%. Die Viskosität des Polyvinylalkohols (DIN 53015, Methode nach Höppler; 4%-ige Lösung in Wasser) beträgt 1 bis 30 mPa · s, vorzugsweise 1 bis 6 mPa · s, und dient als Maß für das Molekulargewicht und für den Polymerisationsgrad der teil- oder vollverseiften, silanisierten Vinylesterpolymerisate. Der Polymerisationsgrad des eingesetzten Polyvinylalkohols ist mindestens 130.

[0019] Geeignete silanhaltige Aldehyde (oder deren Hydrate, Halb- oder Vollacetale) können durch folgende Strukturformeln I und II angegeben werden:

- I)  $(R^2)_3Si-[OSi(R^2)_2]_Y-(CH_2)_X-CH(OR^1)_2$ , ein Vollacetal, Halbacetal oder Aldehyd-Hydrat,  
 II)  $(R^2)_3Si-[OSi(R^2)_2]_Y-(CH_2)_X-CH=O$ , ein freier Aldehyd,

wobei jeweils  $R^1$  gleich oder verschieden ist, und für ein H-Atom und einen unverzweigten oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen steht, der gegebenenfalls durch Heteroatome des Typs N, O, S unterbrochen sein kann.  $R^2$  ist gleich oder verschieden und steht für einen Rest aus der Gruppe umfassend Halogen (vorzugsweise Cl oder Br), unverzweigte oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, gegebenenfalls substituierte Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise mit 1 bis 3 C-Atomen, und Acylreste mit 2 bis 12 C-Atomen, wobei  $R^2$  gegebenenfalls noch Heteroatome des Typs N, O, S unterbrochen sein kann. Wenigstens ein Rest  $R^2$  kann hydrolysiert werden, um eine freie Silanolgruppe Si-OH zu bilden. X steht für eine Zahl von 2 bis 40. Y steht für eine Zahl von 0 bis 100, bevorzugt für eine Zahl von 0 bis 10.

[0020] Bevorzugte silanhaltige Aldehyde oder deren Halb- bzw. Vollacetale nach den Strukturformeln I und II sind 3,3-Diethoxypropyltriethoxysilan, 3,3-Dimethoxypropyltriethoxysilan, 3,3-Diethoxypropyltrimethoxysilan, 3,3-Dimethoxypropyltrimethoxysilan, 3,3-Diethoxypropylmethyldiethoxysilan, 3,3-Diethoxypropyldimethylethoxysilan, 3,3-Dimethoxypropyltripropoxysilan, 3,3-Dimethoxypropyltrisopropoxysilan, 3,3-Dipropoxypropyltriethoxysilan, 3,3-Diethoxypropylmethyldimethoxysilan, 3,3-Diethoxypropyldimethylmethoxysilan, 3,3-Dimethoxypropylmethyldimethoxysilan, 3,3-Dimethoxypropyldimethylmethoxysilan, 3,3-Dimethoxypropylmethyldiethoxysilan, 3-(Trimethoxysilyl)-propionaldehyd, 3-(Triethoxysilyl)-propionaldehyd oder 4-(Trimethoxysilyl)-butyraldehyd.

[0021] Die silanhaltigen Aldehyde oder deren Halb- bzw. Vollacetale nach den Strukturformeln I und II können alleine oder in Mischungen mit anderen Aldehyden eingesetzt werden, um ein modifiziertes Polyvinylacetal mit Alkoxysilan- bzw. Alkoxysiloxan- und/oder freien Silanolgruppen zu erhalten. Geeignete silanfreie Aldehyde sind solche aus der Gruppe umfassend aliphatische und aromatischen Aldehyde mit 1 bis 15 C-Atomen, sowie deren Halbacetale und Vollacetale. Bevorzugt werden Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd und Benzaldehyd. Besonders bevorzugt sind Butyraldehyd und eine Mischung aus Butyraldehyd und Acetaldehyd.

[0022] Die Silan-modifizierten Polyvinylacetale haben einen Silicium-Gehalt von 0.002 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0.005 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0.01 bis 3 Gew.-% und am meisten bevorzugt 0.02 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Silanmodifizierten Polyvinylacetals. Silan-modifizierte Polyvinylacetale, die einen Silicium-Gehalt von 0.1 Gew.-% bis 10 Gew.-% besitzen, können aufgrund des hohen Gehalts an freien Silanolgruppen oder hydrolysierbaren Alkoxysilan- bzw. Alkoxysiloxangruppen mit den für Silanol-, Alkoxysilan- oder Alkoxysiloxangruppen üblichen Vernetzungskatalysatoren vernetzt werden.

[0023] Der Acetalisierungsgrad der Silan-modifizierten Polyvinylacetale beträgt 1 bis 80 Mol-%, in den bevorzugten Bereichen 1 bis 20 Mol-% und 45 bis 80 Mol-%. Die Viskosität der modifizierten Polyvinylacetale (DIN 53015; Methode nach Höppler, 10%-ige Lösung in Ethanol) beträgt 4 mPa · s bis 1200 mPa · s, vorzugsweise 4 bis 80 mPa · s. Ethanolische 10%-ige Lösungen des erfindungsgemäßen Polyvinylacetals können allerdings durch Vernetzung der Silanolgruppen in einen – je nach Silangehalt mehr oder weniger ausgeprägten – Gelzustand (mit einer Viskosität deutlich größer als 1200 mPa · s) überführt werden.

[0024] Wässrige Suspensionen der Silan-modifizierten Polyvinylacetale können mit anionischen, zwitterionischen, kationischen und nichtionischen Emulgatoren sowie Schutzkolloiden stabilisiert werden. Bevorzugt werden zwitterionische oder anionische Emulgatoren eingesetzt, gegebenenfalls auch in Mischungen. Als nichtionische Emulgatoren werden bevorzugt Kondensationsprodukte von Ethylenoxid oder Propylenoxid mit linearen oder verzweigten Alkoholen mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkylphenolen oder linearen oder verzweigten Carbonsäuren von 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, sowie Blockcopolymeren von Ethylenoxid und Propylenoxid eingesetzt. Geeignete anionische Emulgatoren sind beispielsweise Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfate, sowie Sulfate oder Phosphate von Kondensationsprodukten des Ethylenoxides mit linearen oder verzweigten Alkylalkoholen und mit 2 bis 25 EO-Einheiten, Alkylphenolen, und Mono- oder Diester der Sulfobernsteinsäure. Geeignete zwitterionische Emulgatoren sind z. B. Alkyldimethylaminoxide, wobei die Alkylkette 6–16 C-Atome besitzt. Als kationische Emulgatoren können z. B. Tetraalkylammoniumhalogenide, wie  $C_6$ - $C_{16}$ -Alkyltrimethylammoniumbromid verwendet werden. Ebenso können Trialkylamine mit einem längeren ( $\geq 5$  C-Atome) und zwei kürzeren Kohlenwasserstoffresten ( $< 5$  C-Atome) eingesetzt werden, die im Zuge der Acetalisierung, die unter stark sauren Bedingungen abläuft, in protonierter Form vorliegen und als Emulgator wirken können. Die Emulgatormenge beträgt 0.01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des modifizierten Polyvinylacetals in der Mutterlauge. Bevorzugt ist eine Menge von 0.01 bis 2 Gew.-% an Emulgator, besonders bevorzugt ist eine Menge von 0.01 bis 1 Gew.-% Emulgator bezogen auf das Silan-modifizierte Polyvinylacetal.

[0025] Zur Acetalisierung werden die teil- oder vollverseiften Polyvinylester vorzugsweise in wässrigem Medium aufgenommen. Üblicherweise wird ein Festgehalt der wässrigen Lösung von 5 bis 30% eingestellt. Die Acetalisierung er-

folgt in Gegenwart von sauren Katalysatoren wie Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Phosphorsäure. Vorzugsweise wird durch Zugabe von 20%-iger Salzsäure der pH-Wert der Lösung auf Werte  $< 1$  eingestellt.

[0026] Nach Zugabe des Katalysators wird die Lösung auf vorzugsweise  $-10^{\circ}\text{C}$  bis  $+30^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Dabei gilt: Je niedriger das Molekulargewicht des eingesetzten modifizierten Polyvinylalkohols, umso geringer wird die Fälltemperatur gewählt. Die Acetalisierungsreaktion wird durch Zugabe des/der Aldehyds(e), wobei wenigstens ein silanhaltiger Aldehyd bzw. dessen Halb- oder Vollacetal verwendet wird, gestartet. Die Zugabemenge richtet sich dabei nach dem erwünschten Acetalisierungsgrad. Da die Acetalisierung mit fast vollständigem Umsatz abläuft, kann die Zugabemenge durch einfache stöchiometrische Rechnung bestimmt werden. Wird mit einer Mischung aus silanhaltigem Aldehyd und nicht silanhaltigem Aldehyd gearbeitet, so ergibt sich das Verhältnis der Aldehyde aus dem im modifizierten Polyvinylacetal zu erzielenden Silicium-Gehalt, dem gewünschtem Acetalisierungsgrad und aus dem Molekulargewicht der Aldehyde, insbesondere des silanhaltigen Aldehyds. Die Acetalisierung wird nach Abschluß der Zugabe des Aldehyds durch Erwärmen des Ansatzes auf  $20^{\circ}\text{C}$  bis  $60^{\circ}\text{C}$  und mehrstündiges Rühren, vorzugsweise 1 bis 6 Stunden vervollständigt, und das pulverförmige Reaktionsprodukt durch Filtration und nachgeschaltetem Waschschrift isoliert. Zur Stabilisierung können ferner Alkalien zugesetzt werden. Während der Fällung und der Nachbehandlung kann mit Emulgatoren gearbeitet werden, um die wäßrige Suspension des silanhaltigen Polyvinylacetals zu stabilisieren.

[0027] In einem besonders bevorzugten Verfahren werden zunächst zu der wässrigen Lösung des Polyvinylalkohols ein oder mehrere silanhaltige Aldehyde bzw. deren Halb- oder Vollacetale zugesetzt, bevorzugt oberhalb der Fälltemperatur. Mit wenig Katalysator, beispielsweise Salzsäure, wird auf einen pH-Wert von 2 bis 5, bevorzugt auf einen pH-Wert von 4 bis 5 eingestellt, so dass die silanhaltigen Aldehyde mit dem Polyvinylalkohol vorreagieren können, anschließend wird, gegebenenfalls nach Zugabe eines oder mehrerer nicht silanhaltiger Aldehyde, die Fälltemperatur eingestellt. Die Fällung des modifizierten Polyvinylacetals wird anschließend durch Zugabe des restlichen Katalysators vorgenommen. Es schließt sich das oben beschriebene Aufbereitungsverfahren an.

[0028] Mit der erfindungsgemäßen Verfahrensweise werden modifizierte Polyvinylacetale zugänglich, welche gegenüber den bisher bekannten Polyvinylacetalen eine deutlich bessere Haftung auf kritischen Substraten besitzen, so daß auf die Zugabe von Haftvermittlern verzichtet werden kann.

[0029] Wie eingangs erwähnt, besteht vor allem in der Druckfarbenindustrie Bedarf an Bindemitteln mit möglichst guter Haftung auf flexiblen Folien unterschiedlicher Polymere, um damit Druckfarben zur Verfügung stellen zu können, die nach dem Applizieren sehr fest mit dem Substrat verbunden sind und damit nur sehr schwer vom bedruckten Substrat abzulösen sind. Aufgrund der hervorragenden Haftung der Silan-modifizierten Polyvinylacetale, insbesondere Polyvinylbutyrale oder gemischte Polyvinylacetale, eignen sich diese insbesondere zur Verwendung in Druckfarbenzusammensetzungen.

[0030] Geeignete Druckfarbenformulierungen sind dem Fachmann bekannt und enthalten im allgemeinen 5 bis 20 Gew.-% Pigmentanteil, beispielsweise Disazo- oder Phthalocyanin-Pigmente, 5 bis 15 Gew.-% Polyvinylacetal-Bindemittel und Lösungsmittel, beispielsweise Alkohole wie Ethanol oder Ester wie Ethylacetat. Gegebenenfalls können noch weitere Zusatzstoffe wie Verzögerer, Weichmacher und andere Additive, wie beispielsweise Füllstoffe oder Wachse, enthalten sein. Haftvermittler sind nicht mehr zwingend erforderlich.

[0031] Auch für Verbundsicherheitsglas und Glasverbunde, Hochsicherheitsglas oder Scheibenfolien sind die Silan-modifizierten Polyvinylacetale sehr gut geeignet, da neben einer nochmals verbesserten Haftung auf Glas auch eine höhere Reißfestigkeit erzielt werden kann. Der Einsatz anderer Polymerfolien bei diesen Anwendungen, wie PET-Folien, ist ebenfalls zu empfehlen, da die Silan-modifizierten Polyvinylacetale und die daraus hergestellte Folien neben der Glasoberfläche auch auf der Oberfläche dieser anderen Polymerfolien sehr gut haften, so dass die Zugabe von Haftvermittlern überflüssig wird. Daneben kann auch eine gewünschte Oberflächenrauigkeit durch Variation des Silangehalts und gegebenenfalls Vernetzung der Silanolgruppen eingestellt werden.

[0032] Des weiteren dienen wasserlösliche, teilacetalisierte silanhaltige Polyvinylacetale, die auch ionische Gruppen wie Carboxylatgruppen oder Sulfonatgruppen enthalten können, als Schutzkolloid, beispielsweise für wässrige Dispersionen und bei der Polymerisation in wässrigem Medium, und bei der Herstellung von in Wasser redispersierbaren Dispersionspulvern. Bevorzugt werden dabei silanhaltige und wasserlösliche (Löslichkeit von mehr als 10 g/l in Wasser unter Normalbedingungen) Polyvinylacetale mit einem Acetalisierungsgrad von 1 bis 20 Mol-%, insbesondere 3 bis 16 Mol-%. Bei Anstrichdispersionen auf Basis von Polymerdispersionen, welche mit den Silan-modifizierten Polyvinylacetalen stabilisiert sind, kann dadurch die Nassabriebsbeständigkeit gegenüber Polymerdispersionen mit herkömmlichen Schutzkolloiden erheblich verbessert werden, da durch die Silan-modifizierten Polyvinylacetale auch die Pigmentbindung, sowohl in carbonatreichen als auch silikatreichen Formulierungen, verbessert wird.

[0033] Die Silan-modifizierten Polyvinylacetale können ferner in Lacken auf wässriger Basis Verwendung finden. Ein höherer Gehalt an Silan führt bei den Silan-modifizierten Polyvinylacetalen dazu, dass diese, beispielsweise durch Feuchtigkeit oder durch Zugabe von Katalysatoren, vernetzt werden können. Dadurch ergeben sich weitere Einsatzgebiete, wie die in Pulverlacken. Weitere Einsatzgebiete der Silan-modifizierten Polyvinylacetale sind die Verwendung als Bindemittel in Korrosionsschutzmitteln, wobei als Vorteile die bessere Haftung zu nennen ist. Weiter sind die modifizierten Polyvinylacetale auch als Bindemittel in der Keramikindustrie, speziell als Binder für keramische Grünkörper, geeignet. Zu nennen ist auch der Einsatz als Bindemittel für Keramikpulver und Metallpulver im Spritzguß (powder injection molding) und als Bindemittel für die Innenbeschichtung von Dosen. In allen Fällen zeigen die Silan-modifizierten Polyvinylacetale eine erheblich bessere Haftung als die im Stand der Technik bekannten Polyvinylacetale.

[0034] Die nachfolgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung, ohne diese in irgendeiner Weise einzuschränken:

#### Beispiel 1

[0035] In einem 6 Liter Glasreaktor wurden 2683 ml dest. Wasser, 1114 ml 20%-ige HCl und 1190 ml einer 19.7%-igen wässrigen Lösung eines Polyvinylalkohols vom Typ 03/20, Viskosität 3.68 mPa · s (DIN 53015; Methode nach

Höppler; 4%-ige wässrige Lösung) vorgelegt. Die Vorlage wurde unter Rühren innerhalb einer Stunde auf  $-2^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und anschließend wurden innerhalb eines Zeitraumes von 5 Minuten eine Mischung von 180 ml Butyraldehyd und 10.6 ml (10.0 g) 3,3-Diethoxypropyltriethoxysilan, vorgekühlt auf  $-4^{\circ}\text{C}$ , zugegeben. Die Reaktorinnentemperatur stieg dabei auf  $-0.7^{\circ}\text{C}$  an. Innerhalb kürzester Zeit wurde wieder auf  $-2^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. 3 Minuten nach Zugabe des Butyraldehyds und des Diethylacetals des silanhaltigen Aldehyds wurde der zunächst klare Ansatz milchig trüb, und bereits 5 Minuten später fiel das Produkt aus. Nach 40 Minuten Reaktionszeit bei  $-2^{\circ}\text{C}$  wurde die Temperatur über einen Zeitraum von 3.5 Stunden auf  $25^{\circ}\text{C}$  erhöht und diese Temperatur für weitere 2 Stunden gehalten. Daraufhin wurde das Produkt abgesaugt und solange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis das Filtrat neutral reagierte. Anschließend erfolgte die Trocknung bis zu einem Festgehalt von mindestens 98%, zunächst bei  $22^{\circ}\text{C}$ , dann bei  $35^{\circ}\text{C}$  im Vakuum.

[0036] Es wurde ein modifiziertes Polyvinylacetal mit 18.3 Gew.-% Vinylalkohol-Einheiten erhalten. Der Vinylacetat-Gehalt lag bei 1.5 Gew.-%. Die Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 10%-ige ethanolische Lösung) betrug  $59.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ . Si-Gehalt: 0.23 Gew.-%.

#### Beispiel 2

[0037] In einem 6 Liter Glasreaktor wurden 2700 ml dest. Wasser und 1178 ml einer 19.9%-igen wässrigen Lösung eines Polyvinylalkohols vom Typ 03/20, Viskosität  $3.68 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  (DIN 53015; Methode nach Höppler; 4%-ige wässrige Lösung) vorgelegt. Die Vorlage wurde unter Rühren innerhalb einer Stunde auf  $5^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Anschließend wurden innerhalb eines Zeitraumes von 10 Minuten 5.3 ml (5.0 g) 3,3-Diethoxypropyltriethoxysilan zugegeben. Mit ca. 10 ml 20%-iger Salzsäure wurde ein pH-Wert von 4.5 eingestellt und es wurde 20 min gerührt. Danach wurden 185 ml (149.6 g) Butyraldehyd innerhalb von 5 min zugegeben. Die Fällung des modifizierten Polyvinylacetals wurde durch Zugabe von 1104 ml einer 20%-igen Salzsäure, die in einem Zeitraum von 45 min zudosiert wurde, bei  $-2^{\circ}\text{C}$  vorgenommen. Nach 40 Minuten Reaktionszeit bei  $-2^{\circ}\text{C}$  wurde die Temperatur über einen Zeitraum von 3.5 Stunden auf  $25^{\circ}\text{C}$  erhöht und diese Temperatur für weitere 2 Stunden gehalten. Daraufhin wurde das Produkt abgesaugt und solange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis das Filtrat neutral reagierte. Anschließend erfolgte die Trocknung bis zu einem Festgehalt von mindestens 98%, zunächst bei  $22^{\circ}\text{C}$ , dann bei  $35^{\circ}\text{C}$  im Vakuum.

[0038] Es wurde ein modifiziertes Polyvinylbutyral mit 18.8 Gew.-% Vinylalkohol-Einheiten erhalten. Der Vinylacetat-Gehalt lag unter 2 Gew.-%. Die Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 10%-ige ethanolische Lösung) betrug  $36.7 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ . Der Si-Gehalt wurde zu 0.11 Gew.-% ermittelt.

#### Beispiel 3

[0039] In einem 6 Liter Glasreaktor wurden 2683 ml dest. Wasser, 1114 ml 20%-ige HCl und 1190 ml einer 19.7%-igen wässrigen Lösung eines vollverseiften Polyvinylalkohols – Viskosität  $3.68 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  (DIN 53015; Methode nach Höppler; 4%-ige wässrige Lösung)-vorgelegt. Die Vorlage wurde unter Rühren innerhalb einer Stunde auf  $-2^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Innerhalb eines Zeitraumes von 5 Minuten wurde nun eine Mischung aus 2.5 g 3,3-Diethoxypropyltriethoxysilan und 188 ml (151.6 g) Butyraldehyd, vorgekühlt auf  $-4^{\circ}\text{C}$ , zugegeben. Die Reaktorinnentemperatur stieg dabei auf  $-0.7^{\circ}\text{C}$  an. Binnen kürzester Zeit wurde wieder auf  $-2^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. 3 Minuten nach Zugabe der Mischung konnte eine Eintrübung des bis dahin klaren Ansatzes festgestellt werden und bereits 5 Minuten später fiel das Produkt aus. Nach 40 Minuten Reaktionszeit bei  $-2^{\circ}\text{C}$  wurde die Temperatur über einen Zeitraum von 3.5 Stunden auf  $25^{\circ}\text{C}$  erhöht und diese Temperatur für weitere 2 Stunden gehalten. Daraufhin wurde das Produkt abgesaugt und solange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis das Filtrat neutral reagierte. Anschließend erfolgte die Trocknung bis zu einem Festgehalt von mindestens 98%, zunächst bei  $22^{\circ}\text{C}$ , dann bei  $35^{\circ}\text{C}$  im Vakuum.

[0040] Es wurde ein modifiziertes Polyvinylbutyral mit 17.8 Gew.-% Vinylalkohol-Einheiten, 1.5 Gew.-% Vinylacetat-Einheiten und 80.7 Gew.-% Vinylbutyral-Einheiten erhalten. Die Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 10%-ige ethanolische Lösung) betrug  $25.1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ . Der Si-Gehalt wurde zu 0.05 Gew.-% ermittelt.

#### Beispiel 4

[0041] In einem 6 Liter Glasreaktor wurden 2698 ml dest. Wasser und 1332 ml einer 20.4%-igen wässrigen Lösung eines Polyvinylalkohols mit einer Verseifungszahl von 77.2 mg KOH/g und einer Viskosität von  $1.87 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  (DIN 53015; Methode nach Höppler; 4 %ige wässrige Lösung) vorgelegt. Die Vorlage wurde unter Rühren innerhalb einer Stunde auf  $10^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Anschließend wurden innerhalb eines Zeitraumes von 10 Minuten 21 ml 3,3-Dimethoxypropyltriisopropoxysilan zugegeben. Mit ca. 5 ml 20%iger Salzsäure wurde ein pH-Wert von 5 eingestellt und es wurde 20 min gerührt. Danach wurden 74 ml Acetaldehyd und 97 ml Butyraldehyd, vorgekühlt auf  $-4^{\circ}\text{C}$ , innerhalb von 5 min zugegeben. Die Fällung des modifizierten Polyvinylacetals wurde durch Zugabe von 820 ml einer 20%-igen Salzsäure, die in einem Zeitraum von 50 min zudosiert wurde, bei  $5^{\circ}\text{C}$  vorgenommen. Nach 40 Minuten Reaktionszeit bei  $5^{\circ}\text{C}$  wurde die Temperatur über einen Zeitraum von 3.5 Stunden auf  $25^{\circ}\text{C}$  erhöht und diese Temperatur für weitere 2 Stunden gehalten. Daraufhin wurde das Produkt abgesaugt und solange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis das Filtrat neutral reagierte. Anschließend erfolgte die Trocknung bis zu einem Festgehalt von mindestens 98%, zunächst bei  $22^{\circ}\text{C}$ , dann bei  $35^{\circ}\text{C}$  im Vakuum.

[0042] Es wurde ein modifiziertes Polyvinylacetal mit 17.7 Gew.-% Vinylalkohol-Einheiten erhalten. Der Vinylacetat-Gehalt lag bei 6.5 Gew.-%. Die Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 10%-ige ethanolische Lösung) betrug  $51.9 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ . Der Si-Gehalt wurde zu 0.41 Gew.-% ermittelt.

#### Vergleichsbeispiel 5

[0043] Es wurde analog Beispiel 4 vorgegangen mit dem Unterschied, dass die Acetalisierung mit 100 ml Acetaldehyd

und 128 ml Butyraldehyd durchgeführt wurde. Dabei wurde der Polyvinylalkohol, der in Beispiel 4 eingesetzt wurde, die Säure und Wasser vorgelegt. Die Fällung wurde bei 5°C vorgenommen, indem die beiden Aldehyde binnen 5 min zugegeben wurden.

[0044] Es wurde ein Polyvinylbutyral mit 15,8 Gew.-% Vinylalkohol-Einheiten erhalten. Die Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 10%-ige ethanolische Lösung) betrug 16,8 mPa · s.

#### Vergleichsbeispiel 6

[0045] Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen mit dem Unterschied, dass die Acetalisierung mit 190 ml Butyraldehyd durchgeführt wurde.

[0046] Es wurde ein Polyvinylbutyral mit 17,9 Gew.-% Vinylalkohol-Einheiten, 1,5 Gew.-% Vinylacetat-Einheiten erhalten. Die Viskosität (DIN 53015; Methode nach Höppler; 10%-ige ethanolische Lösung) betrug 26,4 mPa · s.

#### Bestimmungsmethoden

##### 1. Bestimmung der dynamischen Viskosität einer Lösung von Polyvinylacetalen (Lösungviskosität)

[0047] 90,00 ± 0,01 g Ethanol und 10,00 ± 0,01 g Polyvinylacetal wurden in einem 250 ml Erlenmeyerkolben mit Schliffstopfen eingewogen und bei 50°C in der Schüttelmaschine vollständig aufgelöst. Anschließend wurde auf 20°C abgekühlt und die dynamische Viskosität (DIN 53 015; Methode nach Höppler) bei 20°C mit einer geeigneten Kugel, z. B. der Kugel 3, bestimmt.

##### 2. Bestimmung des Vinylalkohol-Gehalts

[0048] Der Gehalt an Vinylalkohol-Gruppen in den Polyvinylacetalen wurde durch die Acetylierung der Hydroxylgruppen mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin und 4-Dimethylaminopyridin ermittelt.

[0049] Dazu wurden 1 g ± 0,001 g Polyvinylacetal in 24 ml Pyridin und 0,04 g 4-Dimethylaminopyridin bei 50°C innerhalb von 2 Stunden gelöst. Die auf 25°C abgekühlte Lösung wurde mit 10 ml einer Mischung aus Pyridin und Essigsäureanhydrid (87/13 Volumenteile) versetzt und 1 Stunde intensiv durchmischt. Daraufhin wurden 30 ml einer Mischung aus Pyridin/Wasser (5/1 Volumenteile) zugesetzt und eine weitere Stunde geschüttelt. Anschließend wurde mit methanolischer 0,5 N KOH auf pH 7 titriert.

#### Berechnung

[0050] Gew.-% Vinylalkohol =  $[(100 \times M_w)/2000] \times (\text{ml Blindwert} - \text{ml Probe})$ . Mit  $M_w$  = Mittleres Molekulargewicht pro Repetiereinheit des Polymeren.

##### 3. Bestimmung der Viskosität der Polyvinylalkohol-Lösungen

[0051] Die Bestimmung der Viskosität der als Edukte eingesetzten teil- oder vollverseiften silanisierten Festharze erfolgte analog zur Bestimmung der dynamischen Viskosität der Polyvinylacetale; es wurden nur 4%-ige wässrige Lösungen eingesetzt.

##### 4. Bestimmung der Haftung

###### a) Tesa-Test

[0052] Von der zu untersuchenden Probe (z. B. Polyvinylacetal) wird auf einer (evtl. vorher mit Isopropanol gereinigten) Folie (ggf. Corona-vorbehandelt) ein blasenfreier Film gezogen und getrocknet. Das Polyvinylacetal wird dazu in Ethanol gelöst, wobei sich die Konzentration jeweils nach der Viskosität der Lösung richtet. Für die Prüfung wird der Tesafilm 4105 der Beiersdorf AG mit einer Breite von 15 mm verwendet. Um die Haftfestigkeit zu prüfen, wird auf die getrocknete und mindestens 16 h bei Raumtemperatur gelagerte Folie ein 13 cm langer Streifen aufgeklebt. Durch gleichmäßiges, kräftiges Darüberstreichen mit dem Fingernagel, wobei ein Ende des Tesa-Films festgehalten wird, um eine Abzugslasche zu erhalten, wird der Andruck fixiert. Die zu prüfende Folie sollte sich dabei auf einer harten Unterlage befinden. Der Tesa-Film wird nun an der Lasche in einem Winkel von 45° ruckartig abgezogen. Die getestete Stelle wird daraufhin untersucht, ob und wieviel des Films sich vom Bedruckstoff gelöst hat und am Tesa-Film haftet. Die Prüfung wird an mehreren Stellen, unter gleichen Bedingungen, durchgeführt. Die Benotung erfolgt in Notenstufen von 1 bis 4, wobei 1 die beste, 4 die schlechteste Bewertung ist.

[0053] Die Beurteilung im Einzelnen:

- 1 = sehr gute Haftung (keine abgelösten Stellen)
- 2 = an vereinzelten Stellen hat sich die Beschichtung abgelöst
- 3 = an mehreren Stellen hat sich die Beschichtung abgelöst
- 4 = keine Haftung der Beschichtung (vollständig abgelöst)

###### b) Bestimmung der Verbundhaftung

[0054] Durch eine instrumentelle Messung der Verbundfestigkeit im Laminat kann man die Haftung eines Lackes oder einer Druckfarbe auf einem Untergrund in Zahlen ausdrücken. Für diese Untersuchung wurde jeder Folientyp gegen sich

- selbst kaschiert. Wurden die Folien vor dem Applizieren des Lackes coronavorbehandelt, so wurde auch die Laminatfolie der gleichen Vorbehandlung unterzogen. Zur Herstellung der Lamine wird eine Kaschierungswalze mit einem Gewicht von 5 kg benutzt, als Kleber wird ein 2K-PUR System (Liofol UK 3640/Härter UK 6800) der Firma Henkel eingesetzt. Dieses System eignet sich für die Herstellung von Verbundfolien aus PE, PP, PET, PA und h-PVC. Zur Herstellung eines gebrauchsfertigen Klebers wird die erste Komponente Kleber auf 35% verdünnt und anschließend im Verhältnis 50 : 1 mit dem Härter gemischt. Dieser Kleber wird auf die Folie appliziert, 30 s bei Raumtemperatur getrocknet und gegen die mit Lack beschichtete Seite (Beschichtung wie bei Tesa-Test) einer anderen Folie kaschiert, indem man die Rolle 6mal ohne Druck über den Verbund führt. Der Kleber wird 24 h bei einer Temperatur von 60°C ausgehärtet. Der Verbund wird in 15 mm breite Streifen geschnitten und die Haftfestigkeit wird an einem Zugprüfgerät der Fa. Instron gemessen. Je höher der gemessene Wert, umso besser ist die Verbundhaftung. Bei einer sehr guten Verbundhaftung kann es sogar bis zu einem Folienriss kommen. In diesem Fall wird kein quantitativer Wert angegeben.

#### Anwendungstechnische Ergebnisse

- [0055] Zur Untersuchung der Haftung wurde der Tesa-Test und die Bestimmung der Verbundhaftung mit folgenden handelsüblichen Folien durchgeführt:  
 DuPont PET Melinex 800; Coronavorbehandlung mit 400 W  
 DuPont PET Melinex 813; unbehandelt  
 OPP Mobil MB 400; unbehandelt; (Polypropylen-Folie)  
 OPP Mobil MB 400; Coronavorbehandlung mit 600 W, (Polypropylen-Folie)  
 [0056] Ergebnisse der Messungen der Haftung der Produkte aus den Beispielen bzw. Vergleichsbeispielen (Tabelle 1):

Tabelle 1

Bestimmung der Verbundhaftung; Einheit: N/15mm				
Beispiel	PET 800 Corona-B.	PET 813 un- behandelt	OPP MB400 unbehandelt	OPP MB400 Corona-B.
1	0.23 tF	F	0.65	F
2	F	F	0.37	0.62
3	F	F	0.92	F
4	0.19	0.35	0.28	0.46
V5	0.02	0.08	0.015	0.02
V6	0.03	0.09	0.02	0.01

F = Folienriss, tF = teilweiser Folienriss

- [0057] Mit den erfindungsgemäßen modifizierten Polyvinylacetalen erhält man im Tesa-Test bei allen getesteten Folien eine deutliche Verbesserung der Haftung. Dies belegt ein Vergleich der Beispiele 1 bis 3 mit Vergleichsbeispiel 6 und ein Vergleich von Beispiel 4 mit Vergleichsbeispiel 5. Dabei stellt sich eine bessere Haftung bei den silanhaltigen Polyvinylacetalen im Tesa-Test bereits ab einem relativ niedrigen Gehalt an Silicium (bzw. Alkoxysilan- und/oder freien Silanolgruppen) ein, was Beispiel 3 veranschaulicht.

- [0058] Bei den Polyester-Folien DuPont PET Melinex ist der Tesa-Test nicht aussagekräftig, da hier auch die Vergleichsmuster (Standardware) schon von vornherein eine sehr gute Haftung zeigen. Deutlicher werden die Unterschiede durch die Bestimmung der Verbundhaftung, die Tabelle 2 zu entnehmen ist.



Tabelle 2

Bestimmung der Verbundhaftung; Einheit: N/15mm				
Beispiel	PET 800 Corona-B.	PET 813 un- behandelt	OPP MB400 unbehandelt	OPP MB400 Corona-B.
1	0.23 tF	F	0.65	F
2	F	F	0.37	0.62
3	F	F	0.92	F
4	0.19	0.35	0.28	0.46
V5	0.02	0.08	0.015	0.02
V6	0.03	0.09	0.02	0.01

F = Folienriss, tF = teilweiser Folienriss

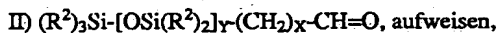
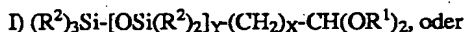
[0059] Mit den erfindungsgemäßen silanhaltigen Polyvinylacetalen wurde die Verbundhaftung drastisch erhöht. Ein Vergleich der Beispiele 1-3 mit Vergleichsbeispiel 6 zeigt, daß die Verbundhaftung bei den Polyester-Folien (DuPont PET Melinex 800 und 813) und manchmal bei der Polypropylen-Folie OPP Mobil MB 400 coronavorbehandelt so stark erhöht wird, daß sogar kompletter oder teilweiser Folienriss auftritt. Hier ist also die Adhäsion des erfindungsgemäßen Polyvinylacetals zum Substrat sogar stärker ausgeprägt als die Kohäsion der verwendeten Folie.

[0060] Die guten Ergebnisse bei Beispiel 3 belegen erneut, daß schon mit einem relativ niedrigen Gehalt an Silizium (bzw. Alkoxysilan- und/oder freien Silanolgruppen) eine exzellente Haftung, in diesem Fall im Verbund, erzielt werden kann.

[0061] Der Vergleich von Beispiel 4 mit Vergleichsbeispiel 5 zeigt, daß mit einem höheren Silizium-Gehalt zwar nach wie vor eine bessere Haftung als bei herkömmlichen Polyvinylacetalen gefunden wird, diese aber schlechter ausfällt als die Haftung der erfindungsgemäßen Polyvinylacetale mit niedrigerem Silizium-Gehalt.

#### Patentansprüche

1. Silan-modifizierte Polyvinylacetale erhältlich durch Acetalisierung von teilverseiften oder vollverseiften Viny-lester-Polymerisaten mit  $\geq 50$  Mol-% Vinylalkohol-Einheiten mit einem oder mehreren Aldehyden, gegebenen-falls in Form deren Halb- oder Vollacetale, wobei wenigstens ein Aldehyd hydrolysierbare Silangruppen enthält
2. Silan-modifizierte Polyvinylacetale gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Silangruppen enthal-tenden Aldehyde oder deren Halb- oder Vollacetale die Strukturformeln



wobei jeweils  $\text{R}^1$  gleich oder verschieden ist, und für ein H-Atom und für einen unverzweigten oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen steht, der gegebenen-falls durch Heteroatome des Typs N, O, S unterbrochen sein kann, sowie  $\text{R}^2$  gleich oder verschieden ist und für einen Rest aus der Gruppe umfassend Halogene, unverzweigte und verzweigte, gesättigte und ungesättigte, gegeben-enfalls substituierte Alkyl- und Alkoxyrest mit 1 bis 12 C-Atomen, und Acylreste mit 2 bis 12 C-Atomen steht, wobei  $\text{R}^2$  gegebenenfalls noch mit Heteroatome des Typs N, O, S unterbrochen sein kann, und X für eine Zahl von 2 bis 40, und Y für eine Zahl von 0 bis 100 steht.

3. Silan-modifizierte Polyvinylacetale gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass als silanhaltige Aldehyde oder deren Halb- und Vollacetale ein oder mehrere Verbindungen eingesetzt werden, aus der Gruppe umfassend 3,3-Diethoxypropyltriethoxysilan, 3,3-Dimethoxypropyltriethoxysilan, 3,3-Diethoxypropyltrimethoxysilan, 3,3-Dime-thoxypropyl-trimethoxysilan, 3,3-Diethoxypropylmethyldiethoxysilan, 3,3-Diethoxypropyldimethylethoxysilan, 3,3-Dimethoxypropyltripropoxysilan, 3,3-Dimethoxypropyltriisopropoxysilan, 3,3-Dipropoxypropyltriethoxysil-an, 3,3-Diethoxypropylmethyldimethoxysilan, 3,3-Diethoxypropyldimethylmethoxysilan, 3,3-Dimethoxypropyl-methyldimethoxysilan, 3,3-Dimethoxypropyldimethylmethoxysilan, 3,3-Dimethoxypropylmethyldiethoxysilan, 3-(Trimethoxysilyl)-propionaldehyd, 3-(Triethoxysilyl)-propionaldehyd oder 4-(Trimethoxysilyl)-butyraldehyd.

4. Silan-modifizierte Polyvinylacetale gemäß Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die silanhaltigen Al-dehyde, Halbacetale und Vollacetale in Mischungen mit silanfreie Aldehyden aus der Gruppe umfassend aliphati-sche und aromatische Aldehyde mit 1 bis 15 C-Atomen, sowie deren Halbacetale und Vollacetale, eingesetzt wer-den.

5. Silan-modifizierte Polyvinylacetale gemäß Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Silicium-Gehalt von 0.002 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Silan-modifizierten Polyvinylacetals beträgt.

6. Silan-modifizierte Polyvinylacetale gemäß Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Acetalisierungs-grad der Silan-modifizierten Polyvinylacetale 1 bis 80 Mol-% beträgt.

7. Silan-modifizierte Polyvinylacetale gemäß Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die teilverseiften

oder vollverseiften Vinylester-Polymerisate sich von Polymerisaten ableiten, welche 50 bis 100 Mol-% Vinylester-Einheiten von einem oder mehreren Vinylestern aus der Gruppe umfassend Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Carbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen enthalten.

8. Silan-modifizierte Polyvinylacetale gemäß Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass neben den Vinylester-Einheiten noch ein oder mehrere Monomere aus der Gruppe umfassend Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen, Olefine, Diene, Vinylaromaten und Vinylhalogenide copolymerisiert sind, und der Anteil dieser Comonomere so ist, dass der Anteil an Vinylestermonomer  $\geq 50$  Mol-% im Vinylester-Polymerisat beträgt.

9. Silan-modifizierte Polyvinylacetale gemäß Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass neben den Vinylester-Einheiten noch ein oder mehrere Monomere aus der Gruppe umfassend ethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren, ethylenisch ungesättigte Carbonsäureamide und -nitrile, Mono- und Diester der Fumarsäure und Maleinsäure, ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren bzw. deren Salze, mehrfach ethylenisch ungesättigte Comonomere, nachvernetzende Comonomere wie Acrylamidoglykolsäure, Methylacrylamidoglykolsäuremethylester, N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, N-Methylolallylcarbamate, Alkylether wie der Isobutoxyether oder Ester des N-Methylolacrylamids, des N-Methylolmethacrylamids und des N-Methylolallylcarbamats, in einem Anteil von 0.02 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Vinylester-Polymerisats, copolymerisiert sind.

10. Verfahren zur Herstellung der Silan-modifizierten Polyvinylacetale gemäß Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass zu einer wässrigen Lösung eines teilverseiften oder vollverseiften Vinylester-Polymerisats mit  $\geq 50$  Mol-% Vinylalkohol-Einheiten, in Gegenwart von sauren Katalysatoren, ein oder mehrere Aldehyde, gegebenenfalls in Form deren Halb- oder Vollacetale, wobei wenigstens ein Aldehyd hydrolysierbare Silangruppen enthält, oberhalb der Fälltemperatur zugegeben werden, und anschließend die Fälltemperatur eingestellt wird, und die Fällung unter Zugabe von weiterem Katalysator ausgeführt wird.

11. Verwendung der Silan-modifizierte Polyvinylacetale nach Anspruch 1 bis 9 in Druckfarbenzusammensetzungen.

12. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Druckfarbenzusammensetzung 5 bis 20 Gew.-% Pigmentanteil 5 bis 15 Gew.-% Silan-modifiziertes Polyvinylacetal-Bindemittel und Lösungsmittel, sowie gegebenenfalls noch weitere Zusatzstoffe enthält.

13. Verwendung der Silan-modifizierte Polyvinylacetale nach Anspruch 1 bis 9 in Verbundsicherheitsglas, Glasverbunden und Scheibenfolien.

14. Verwendung der Silan-modifizierte Polyvinylacetale nach Anspruch 1 bis 9 als Schutzkolloide für wässrige Dispersionen, bei der Polymerisation in wässrigem Medium, und bei der Herstellung von in Wasser redispersierbaren Dispersionspulvern.

15. Verwendung der Silan-modifizierte Polyvinylacetale nach Anspruch 1 bis 9 in Anstrichdispersionen auf Basis von Polymerdispersionen, welche mit den Silan-modifizierten Polyvinylacetalen stabilisiert sind.

16. Verwendung der Silan-modifizierte Polyvinylacetale nach Anspruch 1 bis 9 als Bindemittel in Lacken auf wässriger Basis.

17. Verwendung der Silan-modifizierte Polyvinylacetale nach Anspruch 1 bis 9 als Bindemittel in Pulverlacken.

18. Verwendung der Silan-modifizierte Polyvinylacetale nach Anspruch 1 bis 9 als Bindemittel in Korrosionsschutzmitteln.

19. Verwendung der Silan-modifizierte Polyvinylacetale nach Anspruch 1 bis 9 als Bindemittel für Keramikpulver und Metallpulver.

20. Verwendung der Silan-modifizierte Polyvinylacetale nach Anspruch 1 bis 9 als Bindemittel für die Innenbeschichtung von Dosen.